

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

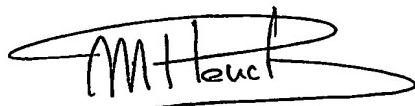
REC'D 26 APR 2004  
WIPO PCT

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 05 AVR. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 e R / 210502

Réservé à l'INPI	
REMISE DES PIÈCES DATE	23 JAN 2003
LEU	31 INPI TOULOUSE
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	0300742
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI	23 JAN 2003
Vos références pour ce dossier (facultatif) V/03.601	

**1**  NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Monsieur Christophe HAUNOLD s/c du Président  
de  
l'Institut National Polytechnique de Toulouse,  
B.P. 4038  
6, allée Emile Monso  
31 029 TOULOUSE CEDEX 4

Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie
<b>2</b> <input checked="" type="checkbox"/> NATURE DE LA DEMANDE		
Cochez l'une des 4 cases suivantes		
Demande de brevet	<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité	<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire	<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale	N° _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale	N° _____	
Date	_____ _____ _____ _____ _____ _____	
Transformation d'une demande de brevet européen   Demande de brevet initiale	<input type="checkbox"/>	
N° _____	Date	
	_____ _____ _____ _____ _____ _____	

**3** **TITRE DE L'INVENTION** (200 caractères ou espaces maximum)  
DISPOSITIF ET PROCÉDÉ DE TEST PAR THERMOGRAVIMÉTRIE

<b>4</b> <input checked="" type="checkbox"/> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date _____ N° _____
		Pays ou organisation Date _____ N° _____
		Pays ou organisation Date _____ N° _____
<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»		
<b>5</b> <input checked="" type="checkbox"/> DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE (I.N.P.T.)
Prénoms		Etablissement Public à caractère Scientifique, Culturel et Professionnel
Forme juridique		1 9 3 1 1 3 8 1 8
N° SIREN		1 8 0 3 Z
Code APE-NAF		6, allée Emile Monso
Domicile ou siège	Rue	6, allée Emile Monso
	Code postal et ville	3 1 0 2 9 TOULOUSE CEDEX 4
Pays	FRANCE	
Nationalité		
N° de téléphone (facultatif)		05 62 24 21 24 N° de télécopie (facultatif) 05 62 24 21 03
Adresse électronique (facultatif)		srdi@inp-toulouse.fr
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»		

Remplir impérativement la 2<sup>me</sup> page

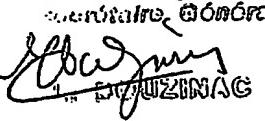
BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES		Réserve à l'INPI
DATE	23 JAN 2003	
LIEU	31 INPI TOULOUSE	
N° D'ENREGISTREMENT	0300742	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		

DB 540 W / 210502

<b>6. MANDATAIRE</b>		
Nom Prénom Cabinet ou Société  N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	████████
	Pays	
N° de téléphone (facultatif)		
N° de télécopie (facultatif)		
Adresse électronique (facultatif)		
<b>7. INVENTEUR(S)</b>		
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		
<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)		
<b>8. RAPPORT DE RECHERCHE</b>		
Établissement immédiat ou établissement différé		
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		
Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non		
<b>9. RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenu antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG █████		
<b>10. SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		
<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences		
Le support électronique de données est joint  La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		
<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>11. SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b>		
(Nom et qualité du signataire) Président de l'I.N.P.T.  Professeur Roland MORANCHO		
Président de l'I.N.P.T. par délégation en qualité de Général 		
<b>VISA DE LA PRÉFECTURE</b> OU DE L'INPI 		

## DISPOSITIF ET PROCEDE DE TEST PAR THERMOGRAVIMETRIE

L'invention concerne un dispositif et un procédé de test par thermogravimétrie du comportement d'un matériau solide soumis, en présence d'une atmosphère gazeuse, à d'importantes variations de température.

La plupart des matériaux (alliages métalliques, céramiques, bétons...) en présence d'une atmosphère gazeuse s'oxydent sous l'effet d'une température élevée. Ce phénomène d'oxydation est amplifié et devient dommageable lorsque le matériau est soumis à d'importantes variations cycliques de température :

10 Lors des premiers cycles, l'exposition du matériau à de hautes températures entraîne la formation d'une couche d'oxyde protectrice (phase d'oxydation transitoire), qui croît jusqu'à atteindre une épaisseur critique au-delà de laquelle tout refroidissement subi par le matériau provoque un écaillage de la couche d'oxyde protectrice ; lors des cycles suivants, les refroidissements subis par le matériau entraînent l'éclatement de la couche

15 d'oxyde protectrice, et les oxydations successives à haute température de la surface du matériau ainsi dénudé appauvissent celle-ci en éléments permettant la formation de l'oxyde protecteur, jusqu'à épuisement ; les expositions cycliques du matériau à de hautes températures se traduisent alors par une oxydation en profondeur du matériau (formation de sous-couches d'oxyde métallique, qui s'écaillent lors des phases de

20 refroidissement), qui ronge ainsi le matériau jusqu'à la rupture.

L'exposition d'un matériau à de hautes températures peut également provoquer, outre l'oxydation du matériau, des phénomènes de corrosion, passivation ou adsorption, qui se traduisent par un gain de masse du matériau, ou encore des phénomènes de décomposition, déshydratation, pyrolyse, combustion ou deshydroxylation, qui se traduisent par une perte de masse du matériau. Ces phénomènes peuvent être observés et étudiés par thermogravimétrie.

L'étude par thermogravimétrie du comportement d'un matériau soumis, en présence d'une atmosphère gazeuse, à d'importantes variations de température est capitale pour de nombreuses industries : aéronautique (turbines à gaz, notamment de moteurs d'avion), automobile (pots d'échappement, convertisseurs catalytiques...), génie chimique (réacteurs d'usine chimique et pétrochimique),

nucléaire, électrique (générateurs thermiques)... Elle permet d'évaluer, entre autres, la durée de vie d'un matériau, les risques de fissuration, la température maximale d'utilisation possible du matériau..., et de travailler au développement de nouveaux matériaux plus performants, susceptibles de supporter des températures d'utilisation supérieures. L'étude par thermogravimétrie du comportement d'un matériau à haute température présente également un intérêt écologique : l'augmentation des températures d'utilisation des matériaux a pour conséquence une plus grande efficacité des procédés industriels impliquant ces matériaux, et une réduction subséquente de la consommation d'énergie, des émissions de CO<sub>2</sub>...

A l'utilisation, les matériaux subissent des agressions d'origines diverses : agressions d'origine thermique et/ou chimique (oxydation haute température, oxydation cyclique, corrosion, décomposition, déshydratation...), contraintes mécaniques, fatigue thermo-mécanique cyclique... Ces divers facteurs interagissent de façon complexe. Et il n'existe pas, à l'heure actuelle, de test en laboratoire susceptible de reproduire l'ensemble de ces facteurs, à des coûts raisonnables et en des temps réduits.

Pour un matériau soumis à des températures élevées (de 400 à 1800°C) et/ou à d'importantes variations de température, les phénomènes thermiques (et notamment les phénomènes d'oxydation et/ou de corrosion, selon la composition de l'atmosphère gazeuse) s'avèrent souvent prépondérants. C'est pourquoi la durée de vie d'un matériau soumis à de telles conditions d'utilisation est évaluée au moyen, d'une part, de tests de thermogravimétrie simplifiés et "accélérés", permettant de mesurer les effets d'une exposition (isotherme ou cyclique) du matériau à de hautes températures pour une période donnée, et, d'autre part, de modèles mathématiques de simulation qui, appliqués aux résultats expérimentaux des tests de thermogravimétrie précédents, permettent de simuler l'action à long terme d'une exposition à haute température cyclique (en fonction des conditions réelles d'utilisation du matériau -composition chimique de l'atmosphère, température maximale du matériau, temps d'exposition à haute température de chaque cycle, nombre de cycles, vitesse de chauffage, vitesse de refroidissement... - souvent différentes des conditions de test), les effets d'autres facteurs éventuels (mécaniques, thermo-mécaniques...), l'interaction des divers

facteurs, la nature stochastique de certains phénomènes, une modulation statistique des résultats expérimentaux.

Deux types de test de thermogravimétrie sont connus à ce jour :

- les tests de thermogravimétrie isotherme, qui consistent à placer  
5 un échantillon de matériau dans un four, à l'exposer à une température élevée correspondant à une température d'utilisation potentielle du matériau, et à mesurer le gain ou la perte de poids du matériau suite à cette exposition. Dans le cas d'un test d'oxydation, la mesure du gain de poids de l'échantillon permet de déterminer la quantité d'oxyde formé. Dans tous les cas, la mesure de variation de masse (ou de  
10 poids) de l'échantillon s'effectue soit au moyen d'une balance "classique", à température ambiante (l'échantillon est, dans ce cas, préalablement retiré du four pour être placé sur la balance), soit au moyen d'une thermobalance telle qu'une thermobalance SETARAM® à résistances électriques (le four à résistances et la balance étant réunis dans un même et unique dispositif), alors que l'échantillon est toujours  
15 dans le four. Ce deuxième procédé de mesure est plus fiable que le premier : les manipulations et le refroidissement subis par l'échantillon dans le cadre du premier procédé, lors de son transfert du four vers la balance, provoquent en effet un écaillage prématué de la couche d'oxyde et des pertes de particules d'oxyde qui faussent les mesures de gain de poids ;

- les tests de thermogravimétrie cyclique, qui consistent à soumettre un échantillon à des variations cycliques de température, chaque cycle comprenant une étape de chauffage au sein d'un four et une étape de refroidissement à l'extérieur du four, et à mesurer périodiquement, entre deux cycles, le poids de l'échantillon. Ces tests sont réalisés au moyen de four à combustion ou à résistances électriques. Chaque étape de refroidissement s'effectue à température ambiante, à l'extérieur du four, duquel l'échantillon est retiré manuellement ou automatiquement. L'échantillon est régulièrement pesé à l'extérieur du four, après un nombre donné de cycles (à titre d'exemple, l'échantillon est soumis à des cycles successifs de 2 heures, et est pesé une fois par jour, soit tous les 11 cycles environ).

30 L'inconvénient majeur des tests isothermes est qu'ils ne reproduisent pas des conditions réalistes d'utilisation des matériaux industriels. En

effet, il est rare que les matériaux soient soumis, à l'utilisation, à des températures constantes tout au long de leur vie. Dans la grande majorité des cas, les matériaux subissent des variations cycliques de température (du fait d'une utilisation discontinue desdits matériaux...). L'interprétation des résultats des tests isothermes en vue de 5 prédire les effets d'une oxydation/corrosion (ou autre agression) cyclique est délicate. L'intérêt et la fiabilité des tests isothermes sont par conséquent relativement limités.

A contrario, les tests cycliques permettent de prendre en compte les effets des refroidissements subis par le matériau dans le processus d'oxydation/corrosion (ou autre décomposition par exemple...). Toutefois, les tests 10 cycliques connus ne permettent pas de recréer des conditions de test similaires aux conditions réelles d'utilisation du matériau testé. Ces tests doivent donc être interprétés avec précaution. Les résultats qu'ils fournissent sont, de plus, insuffisants pour permettre une analyse fine des phénomènes en cause. De surcroît, la mise en oeuvre de ces tests est longue et nécessite l'intervention fréquente d'un technicien (notamment 15 pour effectuer les opérations de pesée des échantillons de matériau).

L'invention vise à pallier ces inconvénients en proposant un procédé de test, par thermogravimétrie, du comportement d'un matériau en présence d'une atmosphère gazeuse contrôlée, qui soit plus fiable, plus précis et plus rapide que les procédés de test connus. L'invention vise également à fournir un dispositif pour la 20 mise en oeuvre d'un tel procédé.

En particulier, un objectif de l'invention est de proposer un procédé dans lequel le matériau est testé dans des conditions dites environnementales (pression et composition chimique de l'atmosphère dans laquelle il évolue) proches de ses conditions réelles d'utilisation, et un dispositif apte à reproduire des telles 25 conditions environnementales. Un autre objectif de l'invention est de proposer un procédé dans lequel le matériau est testé dans des conditions thermiques (température du matériau, vitesses de chauffage et de refroidissement, durée des cycles thermiques...) proches de ses conditions réelles d'utilisation, et un dispositif apte à reproduire des telles conditions thermiques.

30 L'invention vise également à proposer un procédé et un dispositif permettant d'évaluer et de suivre avec précision l'évolution du comportement du

matériau à chaque cycle thermique, et notamment la quantité d'oxyde formé, la cinétique d'oxydation, la quantité d'oxyde perdu par écaillage, la cinétique d'écaillage... dans le cas d'un test d'oxydation, sans que ces évaluations n'induisent de manipulations supplémentaires du matériau ni ne prolongent la durée du test.

5           Un autre objectif est de proposer un procédé et un dispositif permettant d'évaluer avec une plus grande fiabilité le comportement statistique d'un matériau soumis à d'importantes variations de température en présence d'une atmosphère gazeuse donnée.

10          Pour ce faire, l'invention concerne un procédé de test par thermogravimétrie du comportement d'un matériau solide en présence d'une atmosphère gazeuse contrôlée, caractérisé en ce que :

- on place une pluralité d'échantillons en présence de ladite atmosphère gazeuse au sein d'un même four à atmosphère contrôlée,

15          - on associe chaque échantillon à une balance, qui lui est propre, de précision inférieure à 100 µg ; à noter que l'on entend par "balance" tout moyen de mesure de poids ou de masse ou de mesure de variation de poids ou de masse, sans exclusion aucune concernant le type de balance (balance dite romaine, balance de Roberval, cellule électronique de pesée, capteur optoélectronique de mesure de déplacement, capteur électromagnétique de mesure de tension...),

20          - on soumet les échantillons à des cycles thermiques successifs comprenant chacun une étape de chauffage, durant laquelle on chauffe directement les échantillons, et une étape de refroidissement, durant laquelle on ne chauffe pas les échantillons ; à noter que l'expression "on chauffe directement les échantillons" signifie que ceux-ci sont chauffés de façon directe par rayonnement ou induction par exemple, 25 par opposition aux procédés de chauffage indirect (utilisant des moyens de chauffage du type résistances thermiques, gaz de combustion, etc...) consistant à chauffer l'atmosphère qui entoure les échantillons pour augmenter leur température,

30          - on mesure et on enregistre, de façon indépendante, le poids de chaque échantillon en continu au moins durant une période préterminée au cours de l'étape de chauffage de chaque cycle thermique.

En particulier, on mesure et on enregistre le poids de chaque échantillon en continu au moins durant un palier à haute température de l'étape de chauffage de chaque cycle thermique. Il est à noter qu'il n'est pas exclu de mesurer et enregistrer le poids de chaque échantillon également au cours de l'étape de refroidissement.

Ainsi, selon l'invention et contrairement aux tests cycliques connus (qui prévoient des phases de refroidissement de l'échantillon à l'air libre, en dehors du four et de toute atmosphère contrôlée), les échantillons sont placés dans un four à atmosphère contrôlée pour être soumis à des cycles thermiques et n'en sont retirés qu'à la fin du test cyclique. Ils restent donc exposés, en permanence (durant chaque cycle et entre les cycles), pendant toute la durée du test, à une atmosphère gazeuse contrôlée. Les échantillons peuvent ainsi être maintenus et observés dans un environnement (pression et composition chimique de l'atmosphère qui les entoure) créé de façon à correspondre, le plus fidèlement possible, à leur environnement réel d'utilisation.

D'autre part, contrairement aux tests cycliques connus, les opérations de pesée s'effectuent sans aucune manipulation des échantillons par un technicien, ni même par le dispositif. Les échantillons ne subissent aucune sollicitation mécanique susceptible de modifier de façon indésirable leur masse, et notamment d'endommager l'oxyde formé et de faciliter son écaillage. Dès lors, il est possible d'observer avec précision les effets sur le matériau des seuls cycles thermiques haute température ; et les résultats obtenus sont particulièrement fiables.

De surcroît, les opérations de pesée sont effectuées de façon automatique au cours même des cycles thermiques (et non entre deux cycles thermiques), sans interruption desdits cycles. Il en résulte, outre la possibilité de réaliser des cycles thermiques successifs de façon continue (tels les cycles réels subis par le matériau à l'utilisation), un gain de temps significatif appréciable.

En outre, selon l'invention et contrairement à l'ensemble des tests cycliques connus, on mesure et enregistre les variations de poids de chaque échantillon présent dans le four en continu au moins sur une période donnée au cours de l'étape de chauffage, et notamment durant un palier à haute température de cette étape. De ces

mesures peuvent être déduites les valeurs d'un grand nombre de paramètres riches d'enseignement, auparavant inaccessibles, tels que -dans le cas d'un test d'oxydation- la quantité exacte d'oxyde formé à chaque cycle sur chaque échantillon (donnée par le gain de poids de l'échantillon au cours du palier à haute température), la cinétique de formation de l'oxyde (et les inventeurs ont démontré qu'elle renseignait sur la nature de l'oxyde formé), la quantité exacte d'oxyde perdu par écaillage à chaque cycle par l'échantillon (donnée par la perte de poids de l'échantillon entre la fin d'un palier à haute température et le début du palier à haute température suivant)... Le procédé selon l'invention permet ainsi une analyse plus fine et plus fiable des phénomènes d'oxydation/corrosion cyclique à haute température. En particulier, il permet d'observer l'évolution du comportement du matériau, non seulement au cours d'un même cycle thermique, mais aussi et surtout d'un cycle à un autre, à divers stades du processus d'oxydation, et de prédire de façon précise et fiable la durée de vie du matériau. Ces remarques restent valables quel que soit le phénomène observé (décomposition, pyrolyse, déshydratation...).

D'autre part, contrairement à l'ensemble des tests connus utilisant des thermobalances (tests isothermes), le procédé selon l'invention consiste non seulement à soumettre le matériau à des cycles thermiques, mais aussi à peser de façon simultanée et indépendante une pluralité d'échantillons placés dans une même atmosphère gazeuse, c'est-à-dire placés dans des conditions environnementales strictement identiques. Les échantillons sont pesés au moyen de balances indépendantes pouvant fonctionner concomitamment, chaque balance mesurant le poids d'un seul échantillon avec une précision inférieure à 10 µg. Le procédé selon l'invention permet donc de reproduire plusieurs fois une même expérience dans des conditions identiques, dans un temps limité et avec des moyens réduits mais de grande précision. Il est par conséquent possible de réaliser des études statistiques fiables sur les résultats de mesure obtenus.

Il est à noter de plus, que les thermobalances connues, exclusivement conçues pour réaliser des tests isothermes, ne permettent pas de réaliser des tests cycliques. En effet, les vitesses de chauffage et de refroidissement, pouvant être obtenues à l'intérieur du four d'une thermobalance connue, sont faibles (de l'ordre

de 60°C/min pour le chauffage et de 30°C/min pour le refroidissement) et ne correspondent pas aux vitesses réelles de chauffage et de refroidissement du matériau à l'utilisation (notamment dans le cas d'un matériau aéronautique).

L'invention consiste également à utiliser des moyens de chauffage direct des échantillons. De tels moyens offrent des vitesses de chauffage et de refroidissement des échantillons bien supérieures aux moyens de chauffage indirect utilisés dans les procédés antérieurs, et permettent de réaliser des cycles thermiques selon l'invention comprenant des phases de montée et de descente en température très courtes. Le procédé et le dispositif selon l'invention sont adaptés aux applications les plus exigeantes, telles que les applications aéronautiques.

Avantageusement et selon l'invention, on effectue les opérations suivantes :

- à chaque cycle thermique, on chauffe les échantillons de sorte que leur température soit comprise entre 400 et 1800°C au moins durant un palier à haute température de l'étape de chauffage, et notamment supérieure à 1100°C au moins durant un tel palier ;

- à chaque cycle thermique, on chauffe les échantillons à une vitesse de chauffage supérieure à 300°C/min (en d'autres termes, on chauffe les échantillons de façon à augmenter leur température de plus de 300°C en une minute), voire supérieure à 1000°C/min ;

- à chaque cycle thermique, on refroidit les échantillons à une vitesse de refroidissement supérieure à 300°C/min (en d'autres termes, on refroidit les échantillons de façon à abaisser leur température de plus de 300°C en une minute) ;

- selon la nature et la destination du matériau testé, on soumet les échantillons à un nombre de cycles thermiques successifs compris entre 10 et 3000 ;

- on soumet les échantillons à des cycles thermiques comprenant chacun une étape de chauffage constituée d'une phase de montée en température d'une durée inférieure à 5 minutes et d'un palier à haute température d'une durée de l'ordre de 60 minutes, et une étape de refroidissement constituée d'une phase de descente en température d'une durée inférieure à 5 minutes et d'un palier à basse température d'une durée comprise entre 0 et 15 minutes.

A titre d'exemple, dans le cas d'un matériau testé du type superalliage destiné à des applications aéronautiques (turbines, tuyères...), on soumet les échantillons à un nombre de cycles thermiques variant de 300 à 3000, chaque cycle comprenant une phase de montée en température de moins de 2 minutes, un palier à 5 haute température d'environ 60 minutes durant lequel les échantillons sont maintenus à une température comprise entre 1100°C et 1500°C, une phase de descente en température d'environ 4 minutes permettant de ramener les échantillons à une température comprise entre 100 et 200°C, et un palier à basse température (entre 100 et 200°C) d'une durée comprise entre 0 et 15 minutes.

10 Dans le cas d'un matériau du type céramique, les échantillons sont portés à 1800°C en moins de 3 minutes (phase de montée en température) et maintenus à cette température durant le palier à haute température.

15 Dans le cas d'un matériau du type acier ou alliage destiné à des applications de tuyauterie pour l'automobile (pot d'échappement) ou l'industrie chimique, la température du palier à haute température est de l'ordre de 500°C, la température du palier à basse température est comprise entre 10 et 30°C, et la durée des paliers à haute et basse température peut varier, selon les applications, de quelques minutes à plusieurs heures.

Il est à noter que les cycles thermiques d'un même test cyclique 20 peuvent être identiques ou différents. En particulier, ils peuvent présenter des températures maximales différentes et/ou des températures minimales différentes et/ou des durées d'étape de chauffage ou de palier à haute température différentes et/ou des durées d'étape de refroidissement ou de palier à basse température différentes et/ou des vitesses de chauffage différentes et/ou des vitesses de refroidissement différentes...

25 L'invention concerne également un dispositif de test, par thermogravimétrie, du comportement d'un matériau solide en présence d'une atmosphère gazeuse contrôlée, qui permet de mettre en oeuvre le procédé selon l'invention. L'invention concerne notamment un dispositif comprenant :

- un four à atmosphère gazeuse contrôlée,
- des moyens de pesée du matériau placé dans le four, présentant une précision inférieure à 100 µg,

- des moyens de confinement adaptés pour limiter les éventuelles perturbations subies par les moyens de pesée du fait de l'environnement extérieur au dispositif et/ou de l'atmosphère gazeuse contrôlée du four.

Il est caractérisé en ce que :

5 - le four est adapté pour recevoir un nombre N strictement supérieur à 1 d'échantillons du matériau (c'est-à-dire une pluralité d'échantillons),

10 - le four comprend des moyens de chauffage direct des échantillons, aptes à soumettre les échantillons à des cycles thermiques successifs comprenant chacun une étape de chauffage, durant laquelle les échantillons sont chauffés, et une étape de refroidissement, durant laquelle les échantillons ne sont pas chauffés,

15 - les moyens de pesée comprennent N balances indépendantes de précision inférieure à 100 µg, chaque balance étant apte à mesurer et enregistrer le poids d'un échantillon en continu au moins durant une période prédéterminée au cours de l'étape de chauffage de chaque cycle thermique. En particulier, chaque balance est apte à mesurer et enregistrer le poids d'un échantillon en continu au moins durant un palier à haute température de l'étape de chauffage de chaque cycle thermique.

20 Les termes "moyens de chauffage direct" désignent des moyens, du type rayonnants ou inductifs, aptes à chauffer directement les échantillons de matériau sans nécessairement chauffer l'atmosphère qui les entoure.

Avantageusement et selon l'invention, les moyens de chauffage direct sont aptes à porter les échantillons à une température supérieure à 400°C, et notamment supérieure à 1100°C, voire supérieure à 1800°C, à chauffer les échantillons à une vitesse de chauffage supérieure à 300°C/min, voire supérieure à 1000°C/min, et à refroidir les échantillons à une vitesse de refroidissement supérieure à 300°C/min. Les moyens de chauffage direct sont de préférence aptes à réaliser des cycles thermiques comprenant chacun une étape de chauffage constituée d'une phase de montée en température d'une durée inférieure à 5 minutes et d'un palier à haute température d'une durée de l'ordre de 60 minutes, et une étape de refroidissement constituée d'une phase de descente en température d'une durée inférieure à 5 minutes et d'un palier à basse température d'une durée comprise entre 0 et 15 minutes. Les moyens de chauffage

direct sont préférentiellement aptes à réaliser plus de 3000 cycles thermiques successifs.

Dans un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le four comprend :

- 5 - au moins N lampes à fort rayonnement telles que des lampes halogènes,
- une chambre de réception des échantillons en une matière thermique résistante transparente aux rayonnements des lampes (rayonnements visibles et/ou infrarouges et/ou ultraviolets selon la nature desdites lampes) ; en particulier, la
- 10 chambre est en quartz de qualité optique (une telle matière est transparente aux rayonnements visibles et chauffe peu sous l'effet de ces rayonnements) ; à noter que le terme "chambre" désigne à la fois l'espace confiné de réception des échantillons à l'intérieur du four et la paroi (en quartz) délimitant cet espace,
- une face interne périphérique réfléctrice ayant une forme adaptée
- 15 pour définir au moins N zones distinctes d'éclairement maximal à l'intérieur de la chambre, à l'emplacement desquelles peuvent être placés les échantillons ; les termes "zone d'éclairement maximal" désignent une zone de convergence des rayonnements émis par les lampes et réfléchis par la face interne périphérique du four.

Avantageusement et selon l'invention, la face interne périphérique du four forme au moins N portions d'ellipses agencées en étoile, chaque ellipse ayant un premier foyer extérieur à la chambre, dit foyer émissif, à l'emplacement duquel est agencée une lampe, et un second foyer, dit foyer réceptif, à l'emplacement duquel peut être placé un échantillon du matériau. Selon l'invention, au moins N ellipses présentent des foyers réceptifs distincts. Dans une version préférée, la

20 chambre et les foyers réceptifs sont situés en partie centrale du four, et les foyers émissifs sont situés en partie périphérique du four. Tout autre agencement est conforme à l'invention.

De tels moyens de chauffage présentent une flexibilité avantageuse, et notamment des vitesses de chauffage et de refroidissement modulables

30 à souhait et pouvant dépasser 300°C/min (leur vitesse de chauffage est même supérieure à 1000°C/min). Ils permettent, de plus, de porter les échantillons à des

températures très élevées (de l'ordre de 1800°C). Ils offrent donc la possibilité de réaliser des cycles thermiques divers en fonction de la nature et de la destination du matériau testé, et de reproduire, dans la grande majorité des cas, des conditions thermiques similaires aux conditions réelles d'utilisation du matériau.

5 Avantageusement et selon l'invention, chaque balance présente une précision inférieure à 10 µg, et notamment de l'ordre de 1 µg. Avantageusement et selon l'invention, chaque balance présente une dérive inférieure à 10 µg/h, de préférence inférieure à 1 µg/h, et notamment de l'ordre de 0,1 µg/h.

10 Avantageusement et selon l'invention, les balances sont montées sur un même plateau support. Elles sont de préférence agencées au-dessus du four, et comprennent chacune un fléau, des moyens de mesure d'un déplacement ou de forces subi(es) par le fléau, et une tige de suspension en alumine qui s'étend sensiblement verticalement et présente une extrémité inférieure munie d'un crochet en platine pour l'accrochage d'un échantillon et une extrémité supérieure articulée ou fixée à une  
15 extrémité longitudinale du fléau.

Les tiges de suspension sont éventuellement du type capillaire, c'est-à-dire creuse, à deux canaux pour permettre le passage de fils thermocouples tels que des fils thermocouples du type S (platine / platine rodhié).

20 Les moyens de mesure comprennent de préférence une cellule de pesée électronique sur laquelle repose et est fixé le fléau.

En variante, le fléau repose sur un couteau fixe, sur lequel il peut osciller librement, et les moyens de mesure comprennent des moyens optoélectroniques de mesure de déplacement d'un point du fléau.

25 Dans un mode de réalisation préférentiel, la chambre du four est située en partie centrale du dispositif et présente des dimensions radiales réduites, délimitant un volume à atmosphère contrôlée (pour la réception des échantillons) également réduit. L'utilisation d'une chambre de faibles dimensions facilite la réalisation d'une atmosphère contrôlée homogène, à moindre coûts (utilisation de faible quantité de gaz, économie d'énergie pour la réalisation du vide à l'intérieur de la  
30 chambre ou l'introduction et l'extraction de gaz...). Dans ce cas, les fléaux des balances présentent des dimensions longitudinales supérieures aux dimensions radiales de la

chambre. Avantageusement et selon l'invention, le dispositif présente alors une architecture globale en étoile : le fléau de chaque balance s'étend sensiblement selon une direction radiale, de préférence parallèle à l'axe d'une ellipse du four, et sont positionnés de sorte que les tiges de suspension s'étendent en partie centrale du 5 dispositif.

Le four est monté coulissant selon une direction sensiblement verticale entre une position basse de préparation, dans laquelle il est situé en dessous de l'extrémité inférieure des tiges de suspension pour permettre l'accrochage et/ou le retrait des échantillons, et une position haute de test, dans laquelle l'extrémité inférieure 10 des tiges de suspension (et les éventuels échantillons qui y sont accrochés) s'étend(ent) à l'intérieur de la chambre du four, en vue de la mise en oeuvre d'un test.

Avantageusement et selon l'invention, les moyens de confinement comprennent :

- une cloche supérieure de protection adaptée pour coiffer 15 l'ensemble des balances et pour être fixée de façon amovible et hermétique sur le plateau support,

- une colonne de confinement entre le plateau support et le four, adaptée pour réaliser, d'une part, un raccordement hermétique et amovible, permettant le passage et le confinement des tiges de suspension, entre le plateau support et la 20 chambre du four, et, d'autre part, un raccordement hermétique et de préférence amovible à des moyens de génération de l'atmosphère gazeuse contrôlée. La colonne comprend à cette fin divers branchements, et notamment un branchement pour son raccordement (hermétique et de préférence amovible) à une pompe à vide, un branchement pour son raccordement (hermétique et de préférence amovible) à un 25 conduit d'arrivée de gaz, et un branchement pour son raccordement à une soupape de sécurité. Outre la pompe à vide et le conduit d'arrivée de gaz destiné à alimenter la chambre du four, les moyens de génération de l'atmosphère gazeuse contrôlée comprennent également un conduit de sortie de gaz s'ouvrant sur une face inférieure de la chambre du four, permettant de générer une circulation gazeuse à l'intérieur de ladite 30 chambre depuis le conduit d'arrivée vers le conduit de sortie de gaz,

- des moyens de limitation des échanges gazeux et des échanges thermiques entre le four et les moyens de pesée. Avantageusement et selon l'invention, ces moyens de limitation des échanges gazeux et thermiques comprennent une pluralité de plateaux superposés et distants, intégrés dans la colonne de confinement au-dessus des branchements de celle-ci, lesdits plateaux délimitant une pluralité de chambres de refroidissement successives. Chaque plateau est percé de N lumières pour le passage des tiges de suspension ; il présente de préférence des faces faiblement émissives. Ces moyens limitent avantageusement, d'une part, les échanges thermiques entre le four et les moyens de pesée, de sorte que la température régnant sous la cloche de protection reste voisine de la température ambiante ( $20^{\circ}\text{C}$ ) et que les divers instruments de mesure (notamment électroniques) sont préservés. Ils limitent, d'autre part, les courants gazeux (notamment d'origine thermique) entre le four et les moyens de pesée susceptibles de générer des efforts sur les instruments de pesée et d'influer sur les mesures.

La cloche de protection, le plateau support, la colonne de confinement et la chambre du four forment ainsi une enceinte confinée à atmosphère contrôlée, à l'intérieur de laquelle règne une même et unique pression (mais des températures différentes). En effet, les moyens de limitation des échanges gazeux et thermiques selon l'invention autorisent avantageusement des échanges gazeux de faible flux entre le four et les moyens de pesée, permettant d'équilibrer les pressions entre ces deux parties du dispositif. Un cloisonnement hermétique de ces deux parties aurait pour conséquence néfaste de générer des différences de pression susceptibles de fausser les mesures de poids des échantillons.

Avantageusement et selon l'invention, le four comprend un système de régulation en température du type PID (Proportionnel Intégral Dérivé) ou du type prédictif et/ou auto-adaptatif. Un tel régulateur tient compte de l'évolution passée et future pour commander les moyens de chauffage en temps réel.

L'invention concerne également un procédé et un dispositif de test par thermogravimétrie, caractérisés en combinaison par tout ou partie des caractéristiques mentionnées ci-dessus et ci-après.

D'autres buts, caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description suivante qui se réfère aux figures annexées représentant des modes de réalisation préférentiels de l'invention donnés uniquement à titre d'exemples non limitatifs, et dans lesquelles :

- 5 - la figure 1 est une vue en perspective schématique d'un dispositif de test par thermogravimétrie selon l'invention,
- la figure 2 est une coupe verticale schématique d'une partie d'un dispositif de test par thermogravimétrie selon l'invention,
- 10 - la figure 3 est une vue en perspective schématique de moyens de pesée selon l'invention,
- la figure 4 est une coupe horizontale schématique d'un four selon l'invention,
- la figure 5 est une coupe verticale schématique des moyens, selon l'invention, de limitation d'échanges gazeux et thermiques entre le four et les 15 moyens de pesée.

Le dispositif illustré à la figure 1 comprend un bâti 1 formé de quatre montants 2 et de divers traverses et plateau assurant la rigidité du bâti. Les montants 2 comprennent à leurs pieds des moyens absorbants (non représentés) adaptés pour absorber les éventuels chocs ou vibrations transmis au dispositif par le sol en vue 20 d'éviter toute perturbation des mesures. Le bâti comprend également un plateau 3 support des moyens de pesée, sur lequel sont fixées plusieurs balances.

Le dispositif illustré comprend un four 4 (voir également figure 4), montée coulissant sur deux rails 5 de guidage verticaux. A cette fin, le four comprend deux paires de paliers latéraux 17 fixés sur son corps sensiblement 25 cylindrique. Le four 4 est associé, par l'intermédiaire de deux poulies 47 fixées sous le plateau support 3, à deux contrepoids 46 permettant d'une part, de faciliter les manœuvres de coulissolement du four et, d'autre part, de maintenir le four en équilibre quelle que soit sa position le long des rails de guidage 5. Le four est notamment manœuvré entre une position basse de préparation permettant l'accès aux échantillons 30 10 et une position haute de test telle qu'illustrée aux figures 1 et 2, dans laquelle il est accouplé de façon hermétique à une colonne de confinement 7.

Le four 4, illustré à la figure 4, présente une forme globale cylindrique et une face interne 12 formant six portions d'ellipses (dans tout plan de coupe horizontal), dont les grands axes respectifs s'étendent sensiblement selon des rayons du cylindre régulièrement espacés, de façon à définir les branches d'une étoile.

5 A l'emplacement du foyer 13 de chaque ellipse (foyer de l'ellipse le plus éloigné du centre du four) est agencé une lampe 11 du type lampe halogène. Le foyer 13 est dit foyer émissif. Chaque lampe 11 est reliée par des douilles 15 et des câbles 52 à des moyens d'alimentation électrique et de contrôle (non représentés) comprenant des moyens de régulation du signal d'alimentation du type PID, en vue  
10 d'une régulation en température du four (régulation de l'intensité lumineuse des lampes -par régulation de l'intensité électrique délivrée aux lampes- et donc de la température des échantillons).

15 L'autre foyer de l'ellipse, référencé 14, est destiné à recevoir un échantillon de matériau. Les rayons émis par une lampe 11 sont, selon leur direction d'émission, soit émis directement en direction du foyer réceptif 14 (et de l'échantillon) de la portion d'ellipse associée à ladite lampe, soit réfléchis par ladite portion d'ellipse en direction du foyer réceptif 14 et de l'échantillon de cette ellipse, soit réfléchis par une autre portion d'ellipse en direction d'un autre foyer, sur un autre échantillon. Ainsi,  
20 la totalité des rayons émis par les six lampes 11 converge vers les six foyers réceptifs 14. L'emplacement de chaque foyer 14 définit, sur toute la hauteur des lampes, une zone d'éclairement maximal où convergent les rayons émis par les lampes 11.

25 Les six ellipses présentent des foyers réceptifs distincts, de sorte que le four peut accueillir six échantillons simultanément. Chaque échantillon est chauffé par l'ensemble des lampes 11 et, de façon plus négligeable, par les rayonnements émis par les autres échantillons chauds.

Le four comprend également une chambre 9 en quartz de qualité optique, qui définit l'espace interne du four destiné à recevoir les échantillons et à l'intérieur duquel est réalisée l'atmosphère contrôlée.

30 Le dispositif comprend également des moyens de pesée 6 comportant six balances 38 indépendantes, agencées en étoile sur le plateau support 3 au dessus du four 4, tel qu'illustré à la figure 3. Chaque balance comprend un fléau 39

s'étendant radialement au-dessus d'une ellipse du four 4, fixé sur une cellule électronique de pesée 40 intégrée dans un boîtier électronique 53. La cellule 40 est une cellule connue en soi (elle ne sera donc ni décrite ni représentée en détail dans le présent brevet), apte à mesurer un poids total (fléau 39, tige de suspension 41, 5 échantillon 10, et éventuel contrepoids destiné à équilibrer le fléau) inférieur à 80 g avec une précision de 10 µg, y compris lorsqu'elle subit un couple (notamment en l'absence de contrepoids...). Une telle cellule est notamment commercialisée sous la marque SARTORIUS®.

A son extrémité longitudinale centrale 45, le fléau 39 porte une 10 tige de suspension 41. La tige présente une longueur adaptée pour que, lorsque le four est en position de test, verrouillé sur la colonne de confinement 7, son extrémité inférieure munie d'un échantillon 10 se situe à une hauteur médiane du four 4. A son extrémité inférieure, la tige 41 comporte un crochet 49 par lequel est accroché un échantillon 10. La tige 41, réalisée de préférence en alumine, comporte de plus deux 15 canaux longitudinaux recevant des fils thermocouples 48 reliés aux moyens de régulation PID du four. Lesdits fils traversent la tige de suspension jusqu'à son extrémité inférieure, d'où ils ressortent à proximité de l'échantillon 10 pour en mesurer la température.

Chaque balance comprend également une double butée 50 fixe 20 permettant de limiter, dans les deux sens, le débattement angulaire du fléau 39, afin d'éviter tout risque d'endommager la cellule de pesée 40 lors des manipulations du dispositif, et notamment lors de l'accrochage d'un échantillon à la tige de suspension 41 ou de son retrait.

Les six balances sont recouvertes, en fonctionnement, d'une 25 même et unique cloche 8, destinée à les isoler de l'environnement ambiant. La cloche 8 est fixée sur le plateau support 3 au moyen d'une bride de fixation périphérique 54. La bride comprend une gorge inférieure de réception d'un joint étanche 42, et une pluralité d'alésages adaptés pour recevoir chacun une tige filetée 43 saillant du plateau support 3. A chaque tige 43 est associé un écrou en vue de maintenir la cloche fermement 30 plaquée contre le plateau support.

Le dispositif comprend également une colonne de confinement 7 en deux portions : une portion supérieure 18, dite portion d'isolation, intégrant des moyens de limitation des échanges gazeux et thermiques entre le four et les balances, et une portion inférieure 19, dite portion de branchement, intégrant des branchements 5 pour le raccordement aux moyens de génération de l'atmosphère gazeuse contrôlée. La portion supérieure d'isolation 18 est fixée de façon hermétique au plateau support 3, par une bride 23 vissée sur la face inférieure dudit plateau et munie d'un joint étanche. La portion inférieure de branchement 19 est fixée, à son extrémité supérieure, à l'extrémité inférieure de la portion d'isolation 18, au moyen d'une bride de serrage 21 à 10 pans coniques permettant de plaquer l'un contre l'autre les bords en regard desdites portions, entre lesquels est interposé un joint étanche 20. L'extrémité inférieure de la portion de branchement 19 est fixée de façon similaire, au moyen d'une bride de serrage 26 et d'un joint étanche, à un col de fixation 24 du four, lorsque le four est en position de test. A l'issue d'un test, la bride de fixation 26 est retirée pour autoriser le 15 coulissemement du four vers le bas et l'accès aux échantillons.

La portion inférieure 19 comprend un premier branchement 29 pour le raccordement d'un conduit 28 d'arrivée de gaz, un deuxième branchement 31 pour le raccordement d'un conduit 30 d'une pompe à vide (non représentée), un troisième branchement débouchant sur une soupape de sécurité 32 (voir figure 1), et un 20 quatrième branchement prévu en cas de nécessité pour le raccordement d'un autre appareil (seconde arrivée de gaz, appareil de mesure...). Lesdits branchements sont réalisés par tous moyens adaptés permettant d'obtenir un raccordement hermétique et éventuellement amovible de l'appareil concerné à la colonne de confinement 7.

La portion supérieure d'isolation 18, illustrée à la figure 5, 25 comprend un conduit cylindrique muni d'ailettes extérieures transversales 37 pour son refroidissement (ces ailettes limitent les échanges thermiques par conduction dans la paroi du conduit), et une série de plateaux intérieurs 34, dont la surface correspond à la section interne du conduit cylindrique, séparés par des bagues 36. Les plateaux 34 et bagues 36 sont empilés sur un épaulement 33 du conduit. Chaque plateau 34 présente 30 six lumières 35 pour le passage des tiges de suspension 41. Durant les étapes de chauffage et une partie au moins des étapes de refroidissement du test cyclique, les gaz

présents dans la chambre 9 du four ont une température supérieure à celle des gaz présents sous la cloche 8. Ils remontent donc, par la colonne de confinement 7, vers les moyens de pesée. La présence des plateaux 34 permet de limiter les phénomènes de convection -susceptibles de perturber les mesures des balances- entre le four et l'enceinte dans laquelle sont agencées les balances, tout en autorisant des échanges gazeux de faible flux entre ledit four et ladite enceinte de façon à obtenir une pression sensiblement identique entre ces deux parties du dispositif (une différence de pression agirait sur les balances et fausserait les mesures). Elle permet également de refroidir les gaz provenant du four et s'échappant vers les moyens de pesée : deux plateaux successifs forment en effet une chambre 55 de refroidissement, dans laquelle les gaz provenant du four 4 pénètrent par les lumières 35 et se détendent. Les plateaux 34 présentent de préférence des faces faiblement émissives en vue de réduire également les échanges thermiques par rayonnement survenant entre deux plateaux consécutifs. L'utilisation d'une pluralité de tels plateaux permet d'isoler thermiquement, de façon efficace et dans un encombrement réduit, l'atmosphère régnant sous la cloche 8 de celle du four 4. Le dispositif comprend également, de façon facultative, un bouchon 51 percé de 6 lumières pour le passage des tiges 41, qui vient obturer une lumière centrale du plateau support 3.

Selon l'invention, le dispositif illustré est utilisé comme suit :

- le four est placé en position basse en vue de permettre l'accrochage d'échantillons 10 aux tiges de suspension 41 ; à noter qu'il est possible d'accrocher plusieurs échantillons à une même tige dans la limite des capacités de la balance, mais que cela n'est pas souhaitable dans la mesure où la précision de mesure obtenue est généralement supérieure (supérieure en valeur, c'est-à-dire moins bonne),

- on fait coulisser le four jusqu'à sa position de test, et on accouple le four à la colonne 7 de façon hermétique, au moyen de la bride de serrage 26 ; la chambre 9 du four, la colonne de confinement 7, le plateau support 3 et la cloche 8 forment alors une enceinte confinée à atmosphère contrôlée,

- on génère une atmosphère au sein de cette enceinte : selon le matériau testé, on réalise le vide à l'intérieur de l'enceinte au moyen de la pompe à vide et/ou on introduit un gaz, corrosif par exemple, dans l'enceinte par le conduit d'arrivée

de gaz 28 ; cette introduction peut être réalisée bulle à bulle si une très faible pression (vide primaire ou secondaire) est souhaitée à l'intérieur de l'enceinte (et a été réalisée au moyen de la pompe à vide) ; le gaz introduit est évacué par le conduit de sortie de gaz 27 en partie inférieure de la chambre 9 du four ;

5 - on soumet les échantillons à des cycles thermiques tels que définis précédemment : l'intensité électrique délivrée aux lampes 11 est ajustée en temps réel par les moyens de régulation PID en fonction des cycles thermiques programmés et de la température réelle des échantillons telle que mesurée par les thermocouples 48 ; la régulation peut être effectuée sur chaque lampe indépendamment  
10 ou sur plusieurs lampes conjointement ; l'atmosphère générée est contrôlée tout au long du test, à chaque instant, et il est possible de modifier l'atmosphère générée (en terme de pression et/ou de composition chimique) au cours du test, et notamment d'un cycle à un autre ou au cours d'un même cycle, voire de chaque cycle ;

15 - durant chaque cycle thermique, le poids de chaque échantillon 10 tel que mesuré par la balance 38 associée est enregistré (dans une mémoire des moyens informatiques de contrôle desdites balances, non représentés) en continu au moins durant le palier à haute température, voire en continu pendant toute la durée du test.

20 A l'issue du test (par exemple au bout de 3000 cycles consécutifs), le four est dissocié de la colonne de confinement 7 et est déplacé jusqu'à une position de préparation en vue du retrait des échantillons.

Les mesures de poids enregistrées sont transmises à des moyens informatiques de traitement (intégrés ou non au dispositif) en vue de leur présentation, sous forme de graphiques notamment (tel qu'un graphique rapportant la variation de 25 masse  $\Delta m$  d'un échantillon en fonction du temps), et/ou de leur analyse et/ou de leur application à des moyens logiciels de simulation.

L'invention peut faire l'objet de nombreuses variantes par rapport aux modes de réalisation représentés et décrits.

En particulier, le nombre N d'échantillons testés simultanément 30 n'est pas limité au nombre 6 (tel qu'illustré). Ce nombre est cependant dicté par l'utilisation que l'on souhaite faire du dispositif (tests d'étude, de recherche, de

validation industrielle, études statistiques...), l'encombrement maximal dont on dispose pour loger le dispositif et l'encombrement des balances utilisées. De part son architecture globale en étoile, le dispositif selon l'invention tel qu'illustre est particulièrement compact.

5 D'autre part, le type de balance utilisé n'est pas limité à celui représenté (balance à cellule électronique de pesée, à moyens optoélectroniques ou magnétiques de mesure du déplacement du fléau, etc.), et un même dispositif peut intégrer des balances de type divers.

10 La précision requise pour chaque balance dépend de la nature du matériau testé et des conditions environnementales et thermiques de test. Une précision inférieure à 100 µg permet de réaliser une grande majorité de tests ; une précision inférieure à 10 µg convient aux tests les plus pointus (tels que les tests d'oxydation de superalliages pour l'aéronautique).

15 En outre, les tiges de suspension peuvent être dépourvues de fils thermocouples en vue d'obtenir une meilleure précision des pesées. Le dispositif comprend alors avantageusement un conduit central pour le passage de fils thermocouples s'étendant entre le plateau support des balances et la chambre du four, au milieu des tiges de suspension, et traversant les plateaux d'isolation 34. En variante, des capteurs de température munis de moyens de transmission de données sans fils sont 20 agencés dans la chambre du four, à proximité immédiate des échantillons. En variante, l'un des échantillons est utilisé à titre de témoin de température : il est accroché à une tige de suspension (telle que 41) traversée de fils thermocouples (les autres tiges de suspension étant dépourvues de thermocouples) ; et les mesures de poids ou de variations de poids de cet échantillon ne sont pas prises en compte dans les études 25 ultérieures. En variante, l'unique tige incorporant des thermocouples est laissée libre (elle ne porte aucun échantillon).

## REVENDICATIONS

1/ Procédé de test par thermogravimétrie du comportement d'un matériau solide en présence d'une atmosphère gazeuse contrôlée, caractérisé en ce que :

- on place une pluralité d'échantillons (10) en présence de ladite atmosphère gazeuse au sein d'un même four (4) à atmosphère contrôlée,

- on associe chaque échantillon à une balance (38), qui lui est propre, de précision inférieure à 100 µg,

10 - on soumet les échantillons (10) à des cycles thermiques successifs comprenant chacun une étape de chauffage, durant laquelle on chauffe directement les échantillons, et une étape de refroidissement, durant laquelle on ne chauffe pas les échantillons,

- on mesure et on enregistre, de façon indépendante, le poids de chaque échantillon en continu au moins durant une période prédéterminée au cours de l'étape de chauffage de chaque cycle thermique.

2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on mesure et on enregistre le poids de chaque échantillon (10) en continu au moins durant un palier à haute température de l'étape de chauffage de chaque cycle thermique.

3/ Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que, à chaque cycle thermique, on chauffe les échantillons (10) de sorte que leur température soit comprise entre 400°C et 1800°C au moins durant un palier à haute température de l'étape de chauffage.

4/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, à chaque cycle thermique, on chauffe les échantillons (10) de sorte que leur température soit supérieure à 1100°C au moins durant un palier à haute température de l'étape de chauffage.

5/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, à chaque cycle thermique, on chauffe les échantillons (10) à une vitesse de chauffage supérieure à 300°C/min.

6/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, à chaque cycle thermique, on refroidit les échantillons (10) à une vitesse de refroidissement supérieure à 300°C/min.

7/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on soumet les échantillons (10) à des cycles thermiques comprenant chacun une étape de chauffage constituée d'une phase de montée en température d'une durée inférieure à 5 minutes et d'un palier à haute température d'une durée de l'ordre de 60 minutes, et une étape de refroidissement constituée d'une phase de descente en température d'une durée inférieure à 5 minutes et d'un palier à basse température d'une durée comprise entre 0 et 15 minutes.

8/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on soumet les échantillons (10) à un nombre de cycles thermiques successifs compris entre 10 et 3000.

9/ Dispositif de test, par thermogravimétrie, du comportement d'un matériau solide en présence d'une atmosphère gazeuse contrôlée, comprenant :

- un four (4) à atmosphère gazeuse contrôlée,
- des moyens de pesée (6) du matériau placé dans le four, présentant une précision inférieure à 100 µg,

20 - des moyens de confinement (7, 8, 34) adaptés pour limiter les éventuelles perturbations subies par les moyens de pesée du fait de l'environnement extérieur au dispositif et/ou de l'atmosphère gazeuse contrôlée, caractérisé en ce que :

25 - le four (4) est adapté pour recevoir un nombre N strictement supérieur à 1 d'échantillons (10) du matériau,

30 - le four comprend des moyens (11) de chauffage direct des échantillons, aptes à soumettre les échantillons à des cycles thermiques successifs comprenant chacun une étape de chauffage, durant laquelle les échantillons sont chauffés, et une étape de refroidissement, durant laquelle les échantillons ne sont pas chauffés,



- les moyens de pesée comprennent N balances (38) indépendantes de précision inférieure à 100 µg, chaque balance étant apte à mesurer et enregistrer le poids d'un échantillon en continu au moins durant une période prédéterminée au cours de l'étape de chauffage de chaque cycle thermique.

5 10/ Dispositif selon la revendication 9, caractérisé en ce que chaque balance (38) est apte à mesurer et enregistrer le poids d'un échantillon (10) en continu au moins durant un palier à haute température de l'étape de chauffage de chaque cycle thermique.

10 11/ Dispositif selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que les moyens (11) de chauffage direct sont aptes à porter les échantillons à une température supérieure à 1100°C.

12/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que les moyens (11) de chauffage direct sont aptes à chauffer les échantillons à une vitesse de chauffage supérieure à 300°C/min.

15 13/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que les moyens (11) de chauffage direct sont aptes à refroidir les échantillons à une vitesse de refroidissement supérieure à 300°C/min.

20 14/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que les moyens (11) de chauffage direct sont aptes à réaliser des cycles thermiques comprenant chacun une étape de chauffage constituée d'une phase de montée en température d'une durée inférieure à 5 minutes et d'un palier à haute température d'une durée de l'ordre de 60 minutes, et une étape de refroidissement constituée d'une phase de descente en température d'une durée inférieure à 5 minutes et d'un palier à basse température d'une durée comprise entre 0 et 15 minutes.

25 15/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 14, caractérisé en ce que les moyens (11) de chauffage direct sont aptes à réaliser plus de 3000 cycles thermiques successifs.

30 16/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 15, caractérisé en ce que le four comprend au moins N lampes (11) à fort rayonnement, une chambre (9) de réception des échantillons en une matière thermique résistante transparente aux rayonnements des lampes, et une face interne (12) périphérique

réflective ayant une forme adaptée pour définir au moins N zones distinctes d'éclairement maximal à l'intérieur de la chambre, à l'emplacement desquelles peuvent être placés les échantillons.

17/ Dispositif selon les revendications 15 et 16, caractérisé  
5 en ce que la face interne périphérique (12) du four forme au moins N portions d'ellipses agencées en étoile, chaque ellipse ayant un premier foyer (13) extérieur à la chambre (9), dit foyer émissif, à l'emplacement duquel est agencée une lampe, et un second foyer (14), dit foyer réceptif, à l'emplacement duquel peut être placé un échantillon, au moins N desdites ellipses présentant des foyers réceptifs distincts.

10 18/ Dispositif selon la revendication 17, caractérisé en ce que la chambre (9) et les foyers réceptifs (14) sont situés en partie centrale du four et les foyers émissifs (13) sont situés en partie périphérique du four.

19/ Dispositif selon les revendications 9 à 18, caractérisé en ce que chaque balance (38) présente une précision inférieure à 10 µg.

15 20/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 19, caractérisé en ce que chaque balance (38) présente une dérive inférieure à 1µg/h.

21/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 20, caractérisé en ce que les balances (38) sont montées sur un même plateau support (3).

22/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 21,  
20 caractérisé en ce que les balances (38) sont agencées au-dessus du four et comprennent chacune un fléau (39), des moyens (40) de mesure d'un déplacement ou de forces subi(es) par le fléau, et une tige de suspension (41) en alumine qui s'étend sensiblement verticalement et présente une extrémité inférieure munie d'un crochet (49) pour l'accrochage d'un échantillon (10) et une extrémité supérieure articulée ou fixée à une 25 extrémité longitudinale (45) du fléau.

23/ Dispositif selon la revendication 22, caractérisé en ce que le four comprend une chambre de faibles dimensions radiales, et en ce que le fléau de chaque balance s'étend sensiblement selon une direction radiale de sorte que les tiges de suspension s'étendent en partie centrale du dispositif.

24/ Dispositif selon l'une des revendications 22 ou 23, caractérisé en ce que les tiges de suspension (41) sont du type capillaire à deux canaux pour permettre le passage de fils thermocouples (48).

25 25/ Dispositif selon l'une des revendications 22 à 24, caractérisé en ce que les moyens de mesure comprennent une cellule de pesée (40) 5 électronique sur laquelle est fixé le fléau (39).

10 26/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 25, caractérisé en ce que le four (4) est monté coulissant selon une direction sensiblement verticale entre une position basse de préparation, dans laquelle il est situé en dessous de l'extrémité inférieure des tiges de suspension (41) en vue de permettre l'accrochage et/ou le retrait des échantillons, et une position haute de test, dans laquelle l'extrémité inférieure des tiges de suspension (41) s'étend à l'intérieur de la chambre (9) du four.

15 27/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 26, caractérisé en ce que les moyens de confinement comprennent une cloche supérieure (8) de protection adaptée pour coiffer l'ensemble des balances (38) et pour être fixée de 15 façon amovible et hermétique sur le plateau support (3).

20 28/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 27, caractérisé en ce que les moyens de confinement (7) comprennent une colonne de confinement entre le plateau support (3) et le four (4), adaptée pour réaliser, d'une part, un raccordement hermétique et amovible, permettant le passage et le confinement des tiges de suspension, entre le plateau support et la chambre du four, et, d'autre part, un raccordement hermétique, au moyen de branchements (29, 31), à des moyens de génération de l'atmosphère gazeuse contrôlée.

25 29/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 28, caractérisé en ce que les moyens de génération de l'atmosphère contrôlée comprennent, d'une part, une pompe à vide et un conduit (28) d'arrivée de gaz raccordés chacun à un branchement (29) de la colonne de confinement, et, d'autre part, un conduit (27) de sortie de gaz s'ouvrant sur une face inférieure de la chambre (9) du four.

30 30/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 29, caractérisé en ce que les moyens de confinement comprennent des moyens (34, 36, 37) 30 de limitation des échanges gazeux et des échanges thermiques entre le four et les

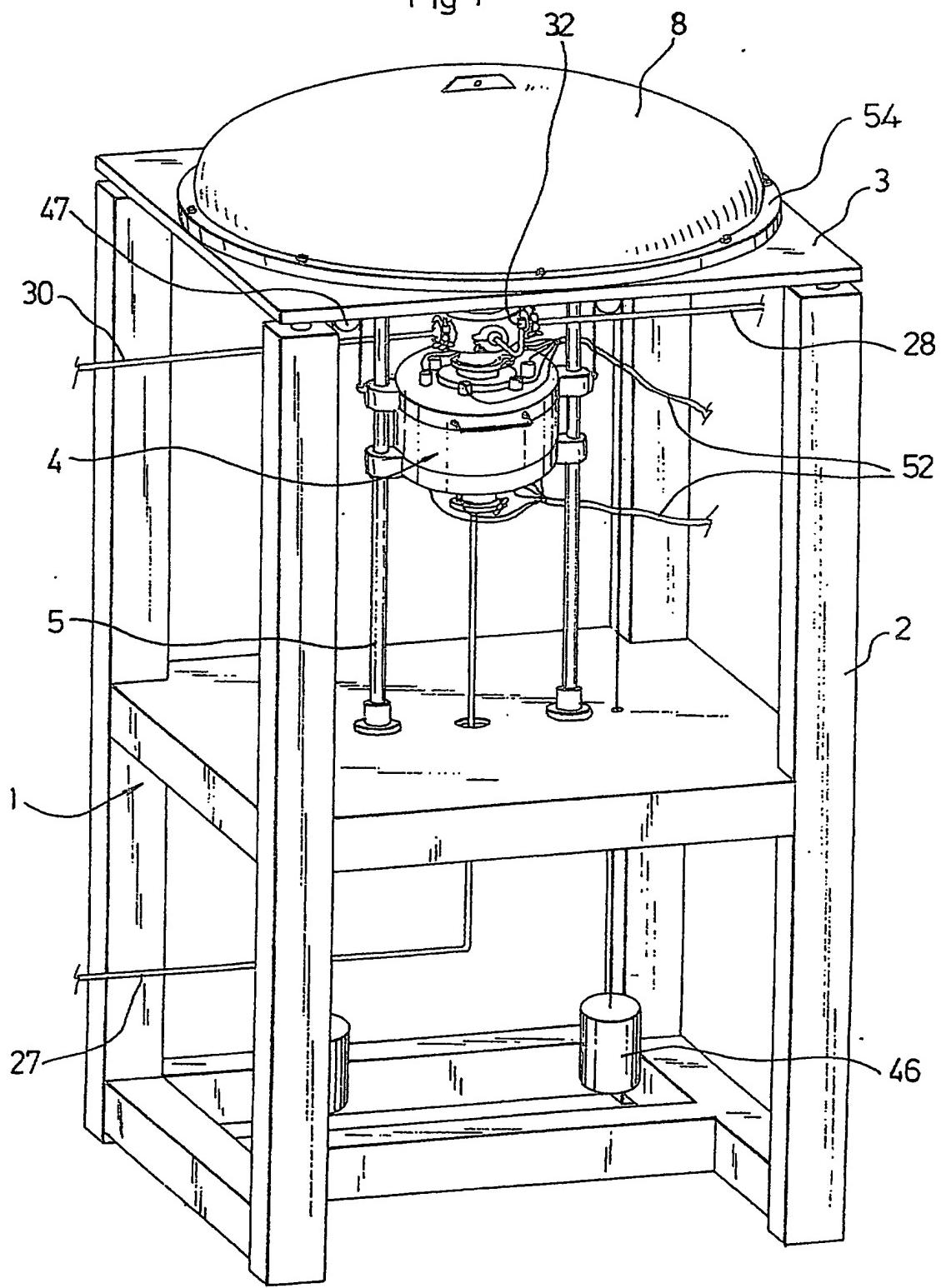
moyens de pesée, lesdits moyens de limitation comprenant une pluralité de plateaux (34) superposés et distants, intégrés dans la colonne de confinement (7) au-dessus des branchements de celle-ci, qui délimitent une pluralité de chambres (55) de refroidissement successives, chaque plateau étant percé de N lumières (35) pour le  
5 passage des tiges de suspension.

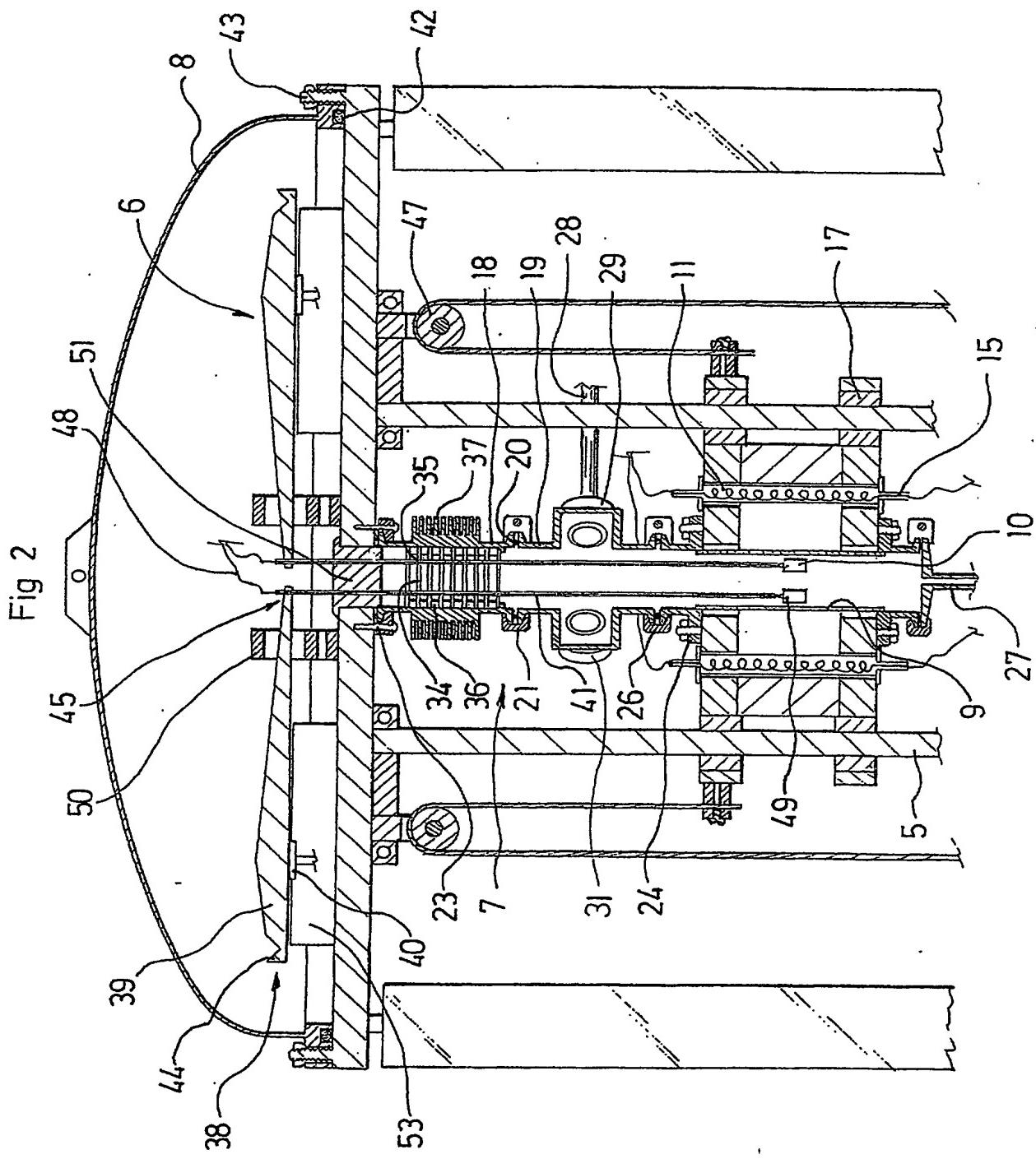
31/ Dispositif selon la revendication 30, caractérisé en ce que chaque plateau (34) présente des faces faiblement émissives.

32/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 31, caractérisé en ce que le four (4) comprend des moyens de régulation en température du

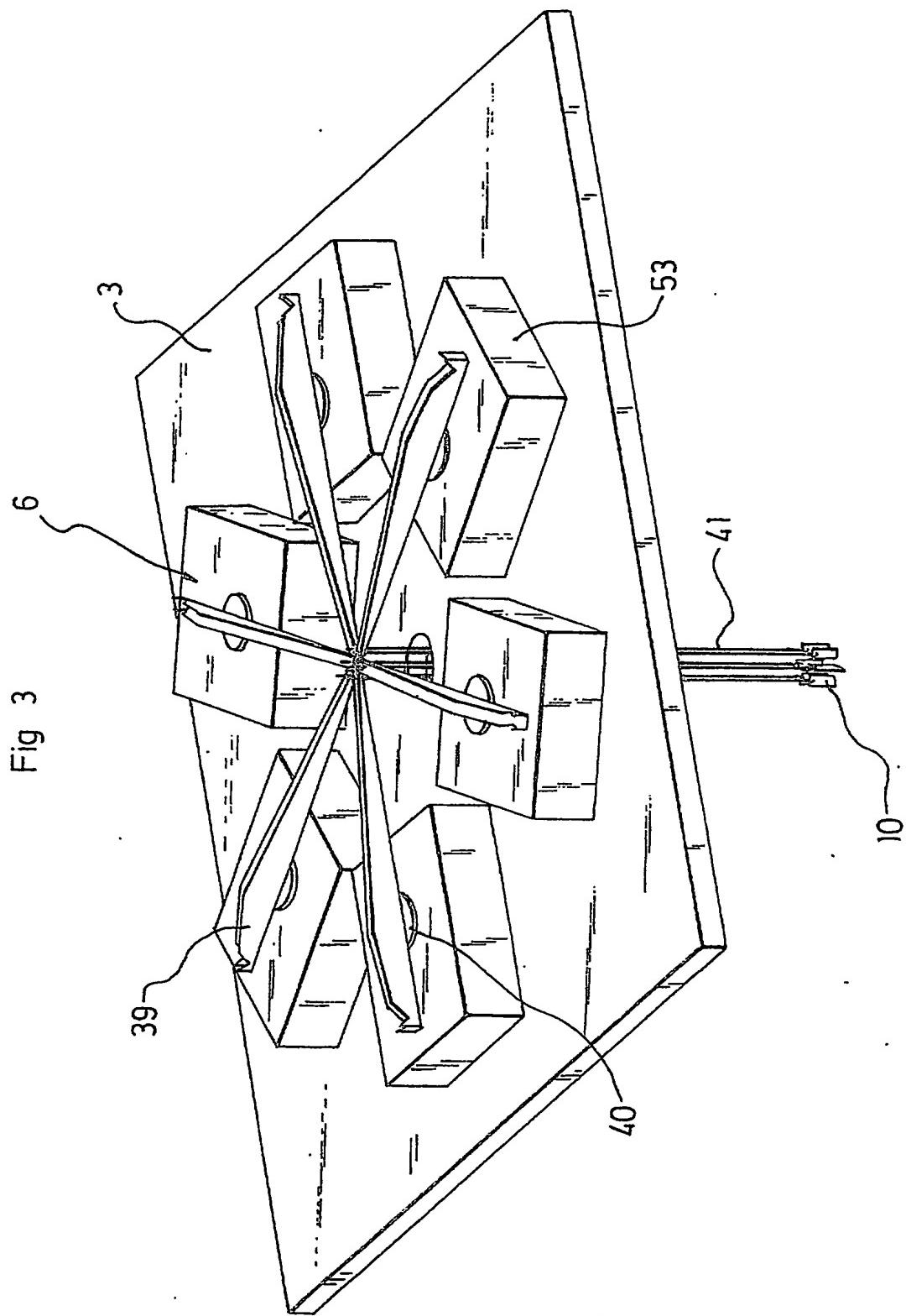
10 type PID.

1/5  
Fig 1



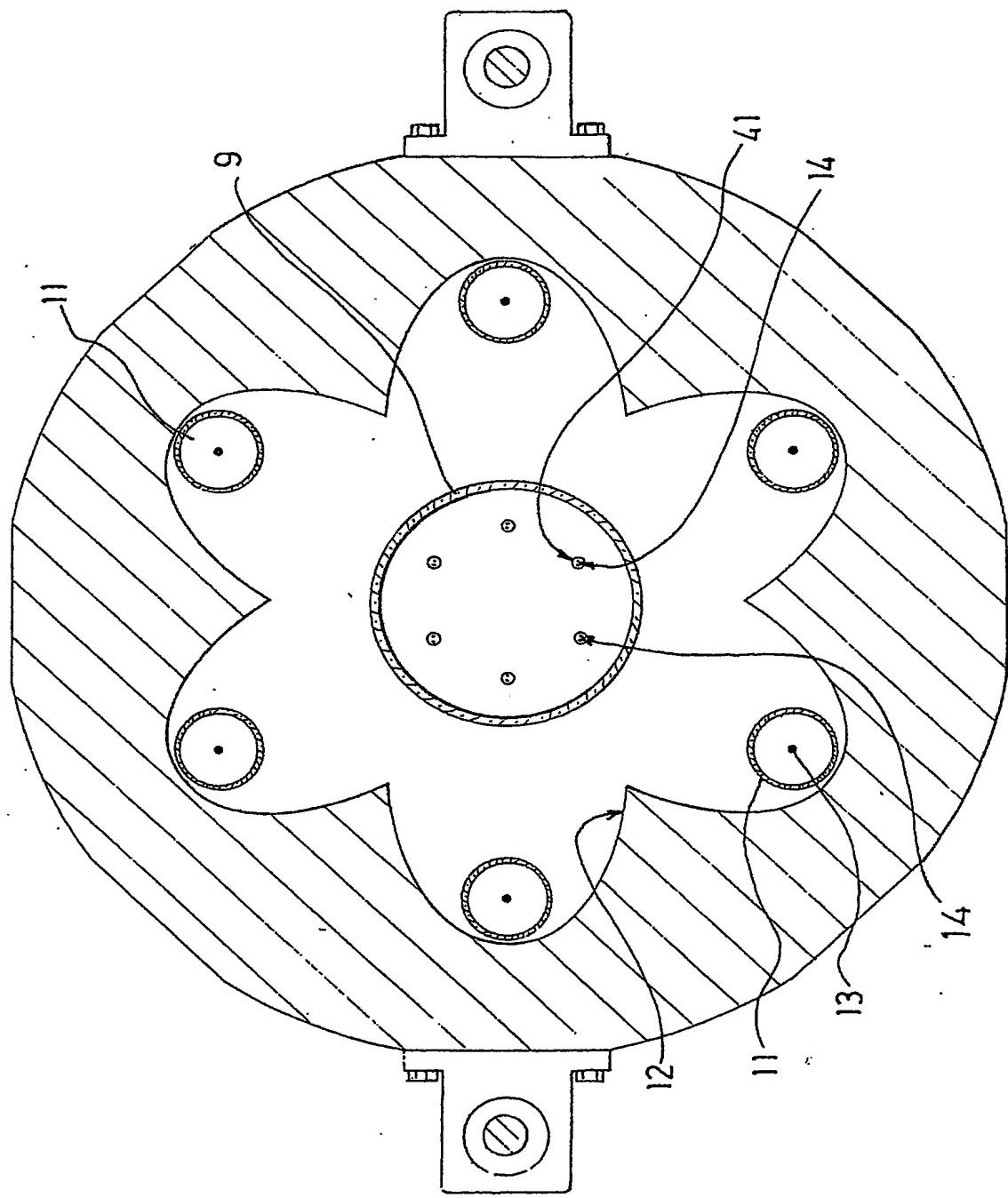


3/5



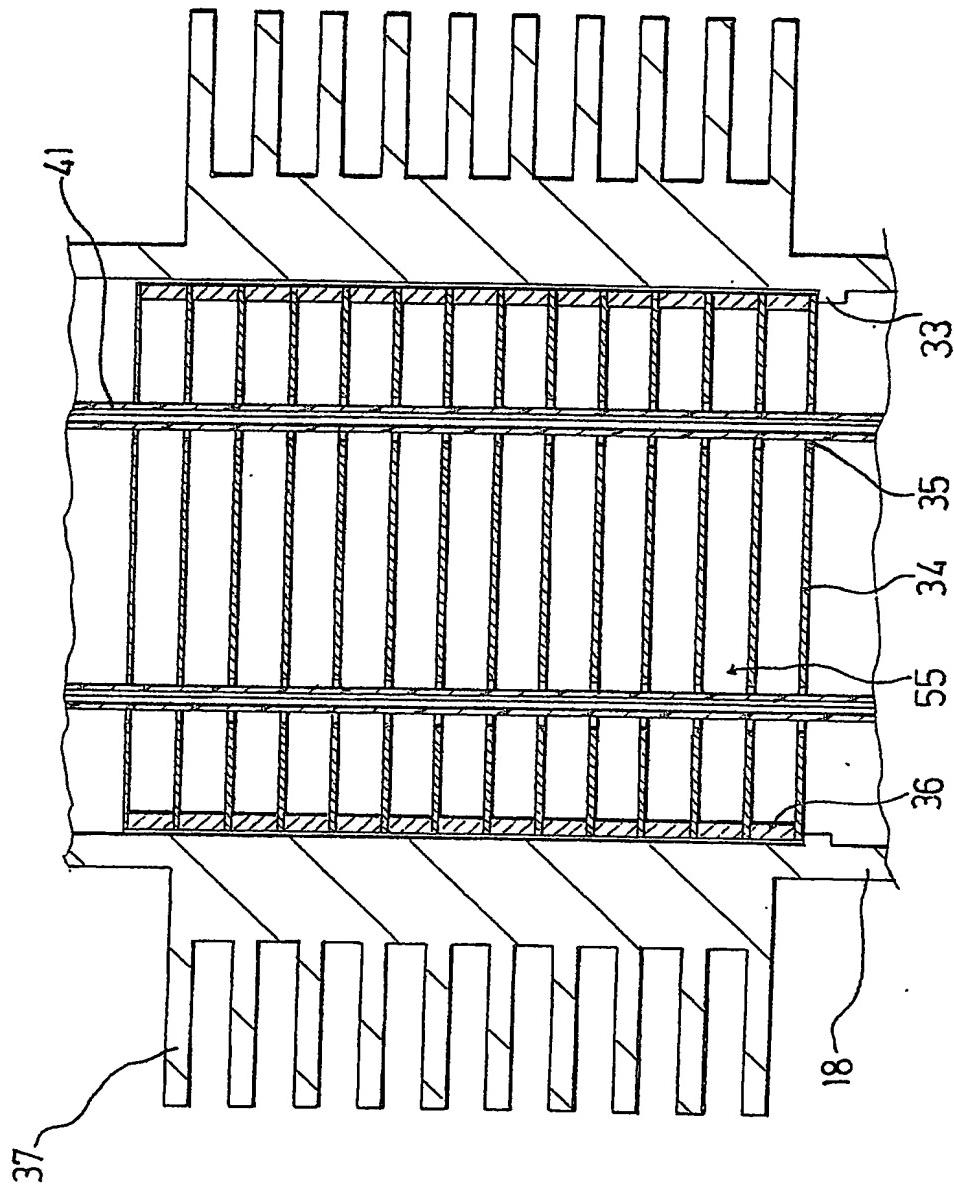
4/5

Fig 4



5/5

Fig 5



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et  
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601



22 JAN 2003 INPI TOULOUSE	Vos références pour ce dossier (facultatif)	V/03.601
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 0300742		
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) DISPOSITIF ET PROCEDE DE TEST PAR THERMOGRAVIMETRIE		

LE(S) DEMANDEUR(S) :

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

1 Nom	MONCEAU	
Prénoms	Daniel	
Adresse	Rue	10 route d'Auterive
	Code postal et ville	311560 NAILLOUX
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom	SALABURA	
Prénoms	Jean-Claude	
Adresse	Rue	9, rue du Stade
	Code postal et ville	31131210 CASTANET TOLOSAN
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	111111
Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivie du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)

DU (DES) DEMANDEUR(S)

OU DU MANDATAIRE

(Nom et qualité du signataire)

Le Président de l'I.N.P.T.  
est par délégation  
Secrétaire Général,  
  
ROLAND MORANCHO

21 janvier 2003

Président de l'I.N.P.T.  
Professeur Roland MORANCHO

100

PCT/FR2004/000090

